

**SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES AUX HAUTES TEMPÉRATURES ;**

PAR M. LUCIEN POINCARÉ.

Les méthodes que M. Bouty et moi <sup>(1)</sup> nous avons employées dans des expériences sur la conductibilité électrique des sels fondus ne s'appliquent pas directement quand on dépasse la température de fusion du verre. Il serait peu commode d'obtenir des tubes de porcelaine analogues aux tubes de verre qui nous avaient servi, de les remplir de sel fondu et de les maintenir à une température de 1000°, par exemple. Dans le cas des chlorures, bromures ou iodures alcalins, on doit, en outre, chercher à supprimer l'influence des variations de niveau dans la masse liquide dues à la grande volatilité de ces corps.

**I. Description de la méthode.** — Pour éliminer ces difficultés, j'ai cherché à réaliser l'idée suivante : prendre au sein même de la masse en fusion une portion déterminée et en mesurer la conductibilité ; cette masse liquide, environnée de toutes parts par un bain de même nature, peut être considérée comme possédant une température sensiblement uniforme ; son volume ne dépend pas d'ailleurs du volume total de la masse saline.

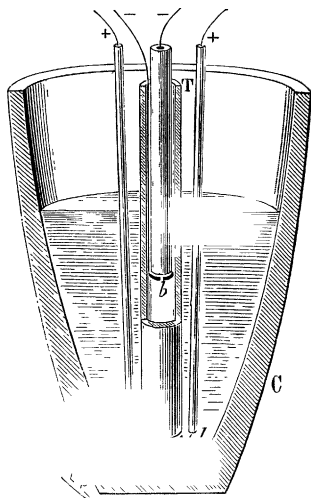
A cet effet, un tube de porcelaine de Bayeux T (de 10<sup>cm</sup> environ de hauteur et de 8<sup>mm</sup> de diamètre intérieur), ouvert aux deux bouts, plonge dans un creuset rempli de sel fondu jusqu'à une hauteur de 8<sup>cm</sup> environ (*fig. 1*). Une lame de métal *b* est maintenue dans l'intérieur du tube T à une hauteur de 5<sup>cm</sup> à 6<sup>cm</sup> de la base inférieure, où se trouve une seconde lame métallique *a*. Ces deux lames sont attachées à deux fils isolés par un système de tubes en terre réfractaire, qui communiquent aux deux pôles de la pile ;

---

(1) *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 363 et 373.

deux autres fils métalliques également isolés permettent de prendre la différence de potentiel aux deux extrémités de la colonne cylindrique comprise entre les deux lames *a* et *b*. Je me suis assuré, par une étude préalable, que la résistance ainsi constituée est indépendante, dans une très large mesure, du niveau du sel au-dessus de *b*.

Fig. 1.



Le creuset *c*, étant soutenu par des cales isolantes à l'intérieur d'un creuset de fonte *C*, d'un poids considérable, chauffé dans un four Perrot de très grandes dimensions, la partie utile du sel fondu se trouve à une température bien définie et lentement variable.

Dans toutes mes expériences je me suis servi, avec avantage, comme électrodes principales et parasites, de lames et de fils d'argent; la polarisation de ces électrodes dans les sels fondus varie d'une façon très régulière avec la température: on la peut, d'ailleurs, le plus souvent supprimer par l'adjonction d'une trace d'un sel d'argent ayant même acide que le sel étudié.

Les corrections de dilatation, d'ailleurs très faibles, ont été faites d'après les nombres le plus généralement admis; la correction relative à la dérivation électrique à travers l'épaisseur du tube de porcelaine a été calculée d'après des expériences directes. Pour

avoir des valeurs absolues, on a mesuré la conductibilité de l'appareil rempli d'une dissolution d'azotate d'argent préalablement comparée à la dissolution normale de chlorure de potassium.

Au lieu du cylindre vertical T, on peut plonger dans le creuset *c* deux cylindres concentriques de porcelaine, portant en regard deux armatures métalliques complètement immergées dans le sel fondu, et mesurer la résistance de l'anneau cylindrique compris entre ces armatures ; mais la résistance ainsi constituée est généralement trop faible et la méthode, sauf dans quelques cas particuliers, ne m'a guère servi que de méthode de contrôle.

Pour évaluer les températures, je me suis servi d'un couple thermo-électrique en platine pur, platine rhodié de M. Le Chatelier ; pour la graduation du couple et la conduite des mesures, j'ai suivi exactement les prescriptions de M. Le Chatelier ; j'ai d'ailleurs toujours eu soin de vérifier la graduation au cours de chaque expérience.

II. *Résultat des expériences.* — Pour tous les sels étudiés, la formule

$$(1) \quad c_t = c_\theta [1 + \alpha(t - \theta)]$$

représente bien le résultat des expériences : la conductibilité croît donc linéairement avec la température. La température  $\theta$  mise en évidence est la température autour de laquelle les expériences relatives au sel considéré sont les plus nombreuses.

Le Tableau suivant résume les nombres obtenus ; les conductibilités  $c_\theta$  sont les conductibilités spécifiques,  $\frac{1}{c_\theta}$  étant évalué en ohms.

Nature du sel.	Tempé- rature $\theta$ .	Conduc- tibilité $c_\theta$ .	Coefficient $\alpha$ .	Températures extrêmes des expériences	
				infé- rieure.	supé- rieure.
Azotate de potassium <sup>(1)</sup> .	350	0,724	0,0050	335	515
» sodium.....	350	1,302	0,0050	325	380
» d'argent.....	350	1,220	0,0027	272	375
» d'ammonium..	200	0,400	0,0073	172	213
Chlorure de potassium...	750	1,788	0,0068	702	800
» sodium.....	750	3,400	0,0060	720	780
» calcium.....	750	1,160	0,0046	710	760
» plomb.....	600	1,970	0,0020	508	730
Bromure de potassium...	750	1,400	0,0045	710	790
» sodium.....	750	2,850	0,0045	710	800
Iodure de potassium.....	650	1,160	0,0040	605	680
» sodium.....	650	2,300	0,0040	615	700
Chlorate de potassium <sup>(2)</sup> .	355	0,454	»	350	360
» sodium.....	265	0,653	»	260	270

Il est bien vraisemblable que la relation linéaire n'est qu'une relation approchée et que l'équation (1) doit plutôt être regardée comme l'équation de la tangente à la courbe inconnue

$$(2) \quad c_t = f(t)$$

au point  $\theta$ . Aux températures les plus éloignées de la température  $\theta$ , les nombres calculés commencent à s'écarter assez notablement des nombres observés : ainsi, pour le chlorure de plomb qui a pu être étudié dans un intervalle de 250°, les écarts sont très sensibles <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Les quatre premiers sels ont été étudiés dans les expériences antérieures que j'ai rappelées.

<sup>(2)</sup> Pour les deux chlorates facilement décomposables, l'intervalle de température dans lequel les mesures sont possibles n'étant que d'une dizaine de degrés, on ne peut guère étudier avec quelque précision les variations avec la température.

Les mesures se font facilement par la même méthode, mais il faut remplacer les tubes en terre par des tubes en verre, de façon à éviter l'introduction dans la masse fondue d'une bulle d'air, qui provoquerait une décomposition trop rapide.

<sup>(3)</sup> Pour ce sel, une formule du second degré représente beaucoup mieux les expériences

$$c_t = 1,56[1 + 0,003(t - 508) + 0,000007(t - 508)^2].$$

Si l'on prend la densité des sels fondus au voisinage de la température  $\theta$  <sup>(1)</sup>, on constate que le produit de cette densité par le coefficient  $\alpha$  est sensiblement le même pour tous les sels étudiés ; il paraît vraisemblable que le produit  $\alpha\delta$  doit aussi être constant pour un sel déterminé à toutes les températures ; comme la densité varie en raison inverse du binôme de dilatation, on voit que la courbe inconnue  $c_t = f(t)$  serait, dans cette hypothèse, définie par la condition que,  $\alpha$ , l'inverse de sa sous-tangente, varie proportionnellement à ce binôme ; mais les coefficients de dilatation des sels étant de l'ordre des  $\frac{1}{1000}$ , les différences entre la courbe et sa tangente en un point moyen sont trop petites pour être constatées avec certitude.

III. *Conductibilités moléculaires.* — La comparaison des conductibilités spécifiques des différents sels ne donne aucun résultat intéressant. Il y avait lieu de chercher s'il n'en serait pas autrement de la considération des conductibilités moléculaires qui a conduit M. Bouty à une loi remarquable dans le cas des dissolutions étendues.

La conductibilité moléculaire ne demeure pas invariable quand la température change, E étant le poids moléculaire du sel, la conductibilité moléculaire  $\gamma_t$  à  $t^\circ$  est

$$\gamma_t = \frac{c_t \times E}{d_t},$$

et, si l'on désigne par  $\beta$  le coefficient de dilatation, on voit que

$$\gamma_t = \gamma_\theta [1 + (\alpha + \beta)(t - \theta)].$$

Comme les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  varient avec la nature du sel, on ne peut, pour obtenir des résultats présentant une signification précise, comparer entre elles les conductibilités moléculaires que dans certaines conditions particulières.

1° *Sels de même base.* — Si l'on considère les divers sels de potassium et de sodium qui ont été étudiés ; on remarque que le rapport de la conductibilité moléculaire de deux sels de même

---

(1) Les densités ont été prises par une méthode analogue à la méthode du flacon.

acide de ces métaux est indépendant de la température, puisque les coefficients  $\alpha$  sont les mêmes pour les deux sels de même acide et les coefficients  $\beta$  très peu différents.

On peut calculer ce rapport constant pour tous les sels étudiés, on obtient les résultats suivants :

	Azotates.	Chlorures.	Bromures.	Iodures.	Chlorates.	Moy.
	1,516	1,483	1,681	1,762	1,726	1,66
Différence avec la moyenne.....	-0,14	-0,18	-0,02	+0,10	+0,07	0,00

Ce rapport n'est pas le même pour tous; mais, si l'on tient compte des nombreuses expériences nécessaires pour le déterminer, on peut conclure que :

*Le rapport de la conductibilité moléculaire d'un sel de potassium fondu à la conductibilité moléculaire d'un sel de sodium fondu, rapport indépendant de la température, est indépendant de la nature de l'acide.*

2° *Acides analogues.* — L'analogie des acides chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques, permet de penser que l'on doit trouver une relation simple entre les conductibilités moléculaires des sels correspondants.

On constate en effet que :

A égale distance du point de fusion, les conductibilités moléculaires des chlorures, bromures et iodures d'un métal fondu sont les mêmes.

Ainsi, par exemple, pour le sodium :

	Point de fusion $f$ .	Température $t$ .	$t - f$ .	Conductibilité moléculaire $\gamma_t$ .
Chlorure . . . . .	715	750	35	0,1206
Bromure . . . .	700	735	35	0,1240
Iodure . . . . .	610	635	35	0,1236

IV. *Mélanges des sels. Application à l'étude des réactions chimiques.* — On peut déduire la conductibilité  $c_t''$  d'un mélange de deux sels sans action chimique l'un sur l'autre des conductibilités  $c_t$  et  $c_t'$  de chacun d'eux; si  $p$  et  $q$  représentent les volumes des deux corps mêlés, l'étude des mélanges d'azotate nous a con-

duit précédemment <sup>(1)</sup> à montrer que la conductibilité du mélange est représentée par la formule

$$e_t'' = \frac{pe_t + qc_t'}{p + q};$$

j'ai, dans mes nouvelles recherches, constaté que la même formule s'applique encore au cas des chlorures mêlés.

La généralité de ce résultat permet d'utiliser la mesure de la conductibilité électrique à l'étude des réactions chimiques; M. Bouty et M. Foussereau ont montré quelle heureuse application on peut faire de cette mesure dans le cas des dissolutions; il est particulièrement intéressant d'étendre cette application aux électrolytes fondus. Les autres procédés d'investigation, employés d'ordinaire dans le cas des dissolutions, tombent ici complètement en défaut; on ne conçoit guère, par exemple, la possibilité d'étudier directement avec un calorimètre une réaction se produisant entre deux corps portés à 500°. Je n'ai pas cherché à entrer dans des détails qui seraient du domaine de la Chimie pure; mais j'ai, par quelques exemples simples, cherché à montrer combien l'électromètre pouvait être utile pour de semblables recherches.

*Premier exemple.* — L'acide borique, qui est très mauvais conducteur à l'état dissous, conduit aussi fort mal l'électricité lorsqu'il est fondu; sa conductibilité est de l'ordre de celle de la porcelaine. Si à l'acide fondu on ajoute un oxyde tel que l'alumine, la conductibilité n'est pas accrue d'une façon appréciable, on peut conclure de là que, conformément aux idées d'Ebelmen, la quantité d'aluminate de bore formée est faible et que l'alumine doit surtout être à l'état de dissolution. Si l'on ajoute au contraire de la soude, on en peut dissoudre une quantité considérable; la conductibilité augmente, à peu près proportionnellement à la quantité ajoutée, et tend vers la valeur minima 0,098 à 750°; la conductibilité du borax fondu, mesurée directement, est de 0,114 à 750°. La transformation de l'acide borique en borax ne s'effectue donc pas complètement dans les conditions de l'expérience; on sait d'ailleurs qu'il existe de nombreux borates de soude.

---

(1) Voir BOUTY et POINCARÉ, et L. POINCARÉ, *loc. cit.*

*Deuxième exemple.* — J'ai choisi un exemple où les deux corps en présence ne peuvent exister tous deux à l'état liquide à la même température; la mesure de la conductibilité peut néanmoins fournir des indications très nettes. Si, à de l'azotate de sodium fondu, on ajoute petit à petit du chlorure d'ammonium, on voit se former un solide qui flotte dans la masse liquide; on peut néanmoins empêcher le solide de pénétrer dans la partie du tube T, et constater ainsi que, tant qu'il reste du liquide, sa conductibilité demeure invariable; quand toute la masse s'est solidifiée, on parvient à la fondre en élevant la température à  $700^{\circ}$ ; en mesurant la conductibilité spécifique du liquide restant à  $750^{\circ}$ , on la trouve exactement égale à 3,40: c'est précisément la conductibilité du chlorure de sodium fondu.

On voit donc que, dans l'expérience, la transformation du nitrate en chlorure de sodium se fait intégralement. M. Joulie, qui a démontré le fait par des analyses chimiques, a proposé cette réaction comme méthode de dosage des nitrates; la mesure de la conductibilité permet d'arriver aisément aux mêmes conclusions.

V. *Résistance de la porcelaine.* — Pour effectuer la correction relative à la déperdition par la porcelaine, j'ai dû mesurer la conductibilité des échantillons dont je me servais; j'ai ainsi mesuré la conductibilité de la porcelaine de Bayeux entre  $400^{\circ}$  et  $900^{\circ}$ .

J'ai constaté qu'en prenant des tubes de 3<sup>mm</sup> d'épaisseur environ et de 6<sup>cm</sup> de hauteur, on obtient une résistance suffisamment petite pour être appréciée par la méthode électrométrique ordinaire dès  $300^{\circ}$ .

Dès lors j'ai appliqué cette méthode et j'ai par là même éliminé les erreurs dues à la polarisation, qui interviennent dans tous les autres procédés.

Un tube de porcelaine fermé par un bout est plongé dans un bain d'azotate ou de chlorure fondu, jusqu'à une hauteur qu'on maintient constante; il est rempli de sel fondu. Deux électrodes cylindriques d'argent sont placées à l'intérieur et à l'extérieur du tube, deux fils isolés servent d'électrodes parasites. Sauf quelques corrections faciles à calculer, la conductibilité spécifique  $c_t$  est don-



née par la relation

$$c_t = \frac{\log \frac{r_e}{r_i}}{2\pi h \times R_t},$$

$R_t$  étant la résistance du système,  $h$  la hauteur,  $r_e$  et  $r_i$  les rayons extérieurs et intérieurs du tube. Les résultats peuvent se représenter par la formule

$$c_t = 10^{-6}(0,0573 t + 0,0000125 t^2 - 16,30);$$

les valeurs absolues ne sauraient être considérées comme très exactes à cause de la difficulté d'avoir un tube cylindrique, mais la résistance d'un échantillon donné se mesure par ce procédé avec une très grande exactitude.

La variation de la conductibilité avec la température est très rapide; dans un intervalle de  $10^\circ$ , il est facile, par la méthode que je viens de décrire, d'obtenir une trentaine de valeurs très régulièrement ascendantes et bien déterminées; pendant le même temps le couple thermo-électrique donne au contraire une déviation galvanométrique presque constante. On pourrait peut-être utiliser ce fait pour repérer les températures données par cette mesure, concurremment avec un couple: la formule interpolée entre deux températures permettrait même d'obtenir des mesures absolues. Ce procédé est malheureusement un peu compliqué: il pourrait néanmoins rendre quelques services.

---